

05

Влияние трансплантации тонких поликристаллических пленок диоксида ванадия на фазовый переход металл—полупроводник

© В.Н. Андреев, В.А. Климов, М.Е. Компан

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: v.klimov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 марта 2013 г.

Предложена методика переноса пленок диоксида ванадия с одной подложки на другую. Такая методика позволила выявить существенное влияние упругих напряжений, возникающих при синтезе пленок и в результате структурного фазового перехода, на температурное положение и форму петли гистерезиса отражательной способности.

В монокристаллах чистого диоксида ванадия (VO_2) при охлаждении ниже $T_c = 340$ К наблюдается структурный переход из металлической тетрагональной фазы в полупроводниковую моноклинную фазу [1]. Этот переход сопровождается скачкообразным изменением электропроводности и оптических свойств монокристаллов. Вблизи T_c температурные зависимости этих свойств имеют вид петли гистерезиса, что характерно для фазовых переходов первого рода в твердом теле.

Макроскопические образцы диоксида ванадия из-за возникающих при фазовом переходе напряжений разрушаются, поэтому для практического использования наиболее пригодны тонкие поликристаллические пленки. Последние находят применение, например, в качестве ограничителей лазерного излучения и среды для записи оптической информации [1–3]. Такое применение основано на том, что в сильно неравновесных условиях, например, при воздействии на пленку лазерных импульсов, фазовый переход в диоксиде ванадия осуществляется за рекордно короткое время (~ 100 fs) [4]. Имеются перспективы для использования тонких пленок VO_2 и в качестве термохромных окон. Для перечисленных выше практических приложений важно не только количественное изменение отражательной способности, связанное с

фазовым переходом, но и форма и температурное положение петли гистерезиса.

Вид температурной зависимости отражательной способности пленок диоксида ванадия при фазовом переходе во многом определяется подложкой. С одной стороны, именно наличие подложки, точнее, наличие сил сцепления между материалами подложки и пленки предохраняет последнюю от разрушения при циклических фазовых переходах. С другой стороны, наличие подложки кардинальным образом меняет температурные зависимости электрических и оптических свойств диоксида ванадия. Это наглядно продемонстрировано в [5,6], где показано, что температурное положение и форма петли гистерезиса электропроводности микростержней из диоксида ванадия при адгезии их на подложке резко меняются. Например, температурная область сосуществования металлической и полупроводниковой фаз увеличивается с одной десятой градуса до нескольких десятков градусов. Эти изменения вызваны упругими напряжениями, возникающими на границе, отделяющей микростержень от подложки [5].

Как правило, область гистерезиса температурных зависимостей электрических и оптических свойств тонких поликристаллических пленок существенно более протяженная, чем для свободных монокристаллов. Очевидно, что и в этом случае очень большую роль должны играть напряжения, возникающие на границе подложка–пленка. Ранее [7] нами уже изучалось влияние материала подложки и условий синтеза на параметры фазового перехода в поликристаллических пленках диоксида ванадия. Однако полученную в [7] зависимость ширины петли гистерезиса от материала подложки нельзя связывать исключительно с различием в степени адгезии. Дело в том, что при постоянстве условий синтеза изменение материала подложки может приводить также к изменению среднего размера зерен, их преимущественной кристаллографической ориентации и даже степени отклонения от стехиометрического состава.

В предлагаемой работе нами сделана попытка выявить роль адгезии, используя смену подложки для уже синтезированной пленки. В ходе этой операции субмикронная пленка отделялась от исходной подложки и переносилась на другую подложку, где пленка самофиксировалась за счет сил адгезии. Аналогия с известной медицинской процедурой дает основание назвать примененный прием „гетероподложечной трансплантацией“.

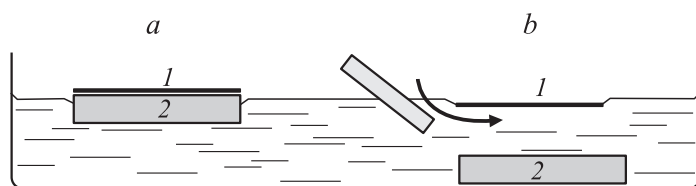


Рис. 1. Процедура отделения поликристаллической пленки диоксида ванадия от подложки: 1 — пленка диоксида ванадия; 2 — исходная подложка.

Тонкие пленки стехиометрического диоксида ванадия были синтезированы методом лазерного напыления из металлического V (99.9%) в атмосфере кислорода при температуре 750–800 К. В качестве подложек использовали плавящийся кварц (SiO_2). Толщина пленок составляла 100–150 nm.

Пользуясь тем, что диоксид ванадия не реагирует с плавиковой кислотой, для отделения пленки VO_2 от подложки применяли травление образцов в парах HF (ч.д.а.). Процесс проводили при комнатной температуре. Исследуемый образец (пленку на подложке) помещали на поверхность плавиковой кислоты (рис. 1), на которой он удерживался силами поверхностного натяжения. Через короткое время (как правило, несколько десятков секунд) в результате воздействия паров хлористого водорода непосредственный контакт пленки с подложкой исчезал. Подложка тонула в кислоте, а на ее поверхности оставалась свободная пленка диоксида ванадия. Плавающая пленка некоторое время удерживалась на поверхности кислоты либо как целое, либо распадалась на сравнительно крупные (несколько mm^2) фрагменты. Под плавающую пленку подводилась новая подложка—„акцептор“. Технология переноса пленки на новую подложку имеет известную аналогию с технологией Ленгмюра–Блоджетт [8].

За процессом фазового перехода при изменении температуры следили по изменению отражательной способности исследуемых образцов на длине волны $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$. Простая математическая обработка позволяла построить температурные зависимости доли, которую составляла в пленке тетрагональная металлическая фаза. Состояние пленки контролировалось по спектрам комбинационного рассеяния света. Спектры

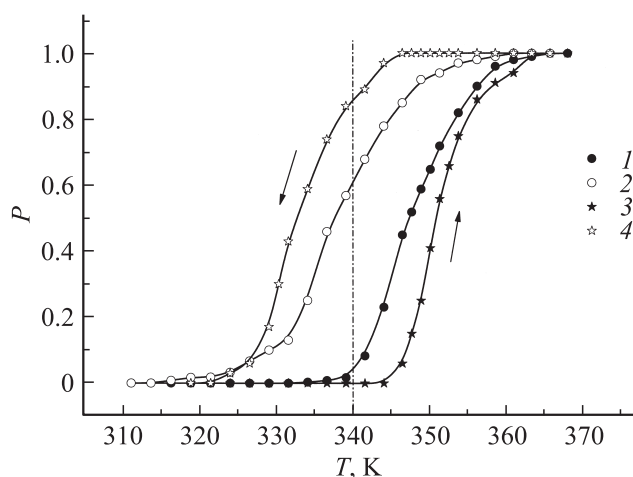


Рис. 2. Температурные зависимости относительной доли металлической фазы P в пленке VO_2 , синтезированной на подложке из плавленного кварца. Толщина пленки 140 нм. 1, 2 — до травления; 3, 4 — после переноса пленки на подложку из слюды; 1, 3 — нагрев; 2, 4 — охлаждение.

регистрировались при комнатной температуре на микрорамановском спектрографе HORIBA JY MRS 320 с разрешением лучше 1 cm^{-1} .

На рис. 2 представлены температурные зависимости относительной доли металлической тетрагональной фазы P в пленке диоксида ванадия на подложке из плавленного кварца до (зависимость 1 и 2) и после переноса ее на подложку из слюды (зависимость 3 и 4). Трансплантация пленки после обработки исходного образца в парах плавиковой кислоты приводит к изменению температур начала фазового превращения как при охлаждении, так и при нагревании и существенному (примерно в 2 раза) расширению петли гистерезиса.

Скорее всего, при избирательном вытравливании границы между пленкой и подложкой парами HF ни размеры кристаллических зерен, составляющих пленку, ни распределение зерен по размерам не изменяются. Этот вывод следует из того факта, что при травлении остаются нетронутыми наиболее уязвимые для действия кислоты межзеренные границы. Наблюдаемые изменения (рис. 2) являются, во-первых, след-

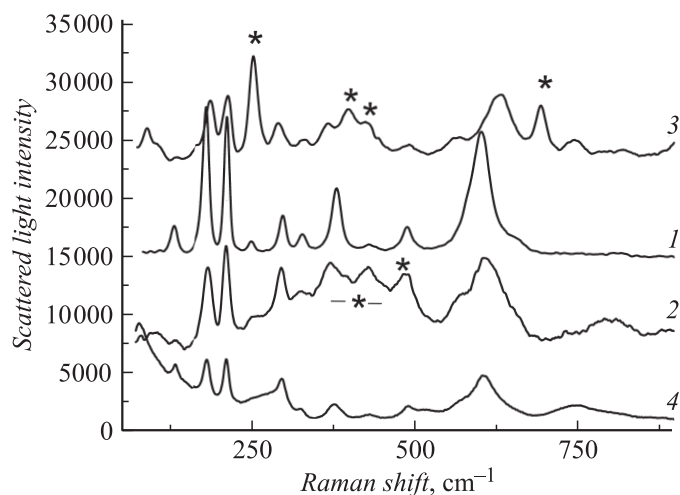


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света: 1 — монокристалл диоксида ванадия; 2 — пленка VO_2 , синтезированная на кварцевой подложке; 3 и 4 — пленка, „трансплантированная“ соответственно на слюду и медь. Толщина пленки 140 nm. Звездочками на рисунке отмечены линии спектра, связанные с подложкой.

ствием исчезновения сил сцепления пленки с подложкой. При этом часть упругих напряжений, возникших при синтезе и фазовом переходе в диоксиде ванадия, релаксирует. Релаксация напряжений может сопровождаться растрескиванием пленки на поверхности кислоты. Во-вторых, необходимо учесть восстановление адгезии на новой подложке, которая, вероятно, слабее, чем на исходной подложке. Это приводит к уменьшению возникающих при фазовом переходе упругих напряжений и облегчает их релаксацию. Комбинация этих двух факторов и приводит к изменению температурного положения и формы петли гистерезиса.

На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния света исходной пленкой диоксида ванадия на кварцевой подложке. Он практически полностью совпадает с аналогичным спектром, полученным для стехиометрического монокристалла VO_2 . Положение основных линий спектра не меняется и при замене подложки. Это может служить подтверждением того, что стехиометрический состав образцов

при „трансплантации“ не меняется. Тем не менее следует отметить появление новых широких линий 520 и 750 cm^{-1} в спектре, полученном для пленки, трансплантированной на медную фольгу.

Таким образом, в работе осуществлен гетероподложечный перенос (трансплантация) субмикронных пленок диоксида ванадия. Таким способом удавалось получить пленки стехиометрического диоксида ванадия на таких подложках, на которых их не удается синтезировать по стандартной методике. Например, мы осуществляли перенос пленки на подложки из меди, легкоплавкого стекла, полимеров. Данный прием при соответствующем подборе травителей может применяться и к другим типам веществ. Использование его расширяет гамму технологических возможностей работы с субмикронными пленками.

В работе показано, что „трансплантация“ поликристаллических пленок диоксида ванадия позволяет управлять такими параметрами фазового перехода, как температурное положение, ширина и форма петли гистерезиса. Полученные результаты служат подтверждением того положения, что процесс фазового перехода металл–полупроводник в диоксиде ванадия контролируется упругими напряжениями.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

Список литературы

- [1] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Danilov O.B., Belousov V.P., Belousova I.M. // Proc. SPIE. 1998. V. 3263. P. 124.
- [3] Данилов О.Б., Климов В.А., Михеева О.П., Сидоров А.И., Тульский С.А., Шадрин Е.Б., Ячнев И.Л. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 1. С. 79.
- [4] Cavalleri A., Toth Cs., Siders G.W., Squier J.A. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. N 23. P. 237401.
- [5] Wu J., Gu Q., Guiton B.S., de Leon N.P., Quyang L., Park H. // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 2313.
- [6] Wei J., Wang Z., Chen W., Cobden D.H. // Nature Nanotechnology. 2009. V. 4. P. 420.
- [7] Алиев Р.А., Климов В.А. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 515.
- [8] Арсланов В.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. В. 16. С. 963–980.